

Hermetically sealed galvanic element with a lithium electrode

Patent number: DE3443454
Publication date: 1986-05-28
Inventor: SAUER HANS (DE)
Applicant: VARTA BATTERIE (DE)
Classification:
- international: H01M4/40; H01M2/02; H01M6/16
- european: H01M2/02B6B; H01M2/12
Application number: DE19843443454 19841129
Priority number(s): DE19843443454 19841129

Also published as:

EP0183966 (A1)
JP61133554 (A)
EP0183966 (B1)

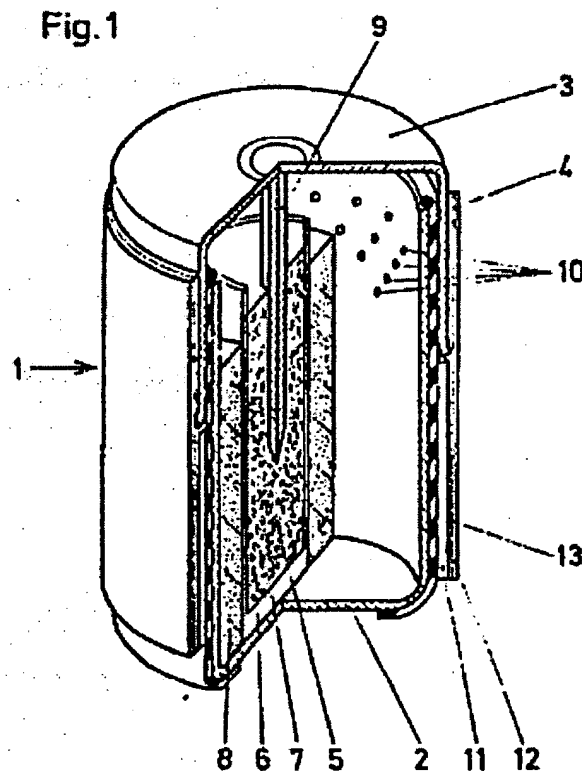
[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE3443454

Abstract of corresponding document: **EP0183966**

1. Galvanic cell having a lithium electrode and an anhydrous electrolyte in a hermetically sealed cylindrical metal housing consisting of a first cylinder closed at one end and a second cylinder closed at one end which are pushed into each other as a drive fit, a plastic electrical insulation being present between the outside of the first cylinder and the inside of the second cylinder, characterized in that the insulation is formed from an open plastic cap in the form of an injection moulded part, which cap rests on the first cylinder at its open end and encloses its outside to such an extent that the overlap zone between the cylinders is covered, and in that the plastic material is selected with the proviso that it softens at the latest at 150 degrees C, whereafter the cylinders can be pushed apart.

Fig.1



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3443454 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 34 43 454.2
㉑ Anmeldetag: 29. 11. 84
㉒ Offenlegungstag: 28. 5. 86

⑤1 Int. Cl. 4:
H01 M 4/40
H 01 M 2/02
H 01 M 6/16

Behördenempfang

DE 3443454 A1

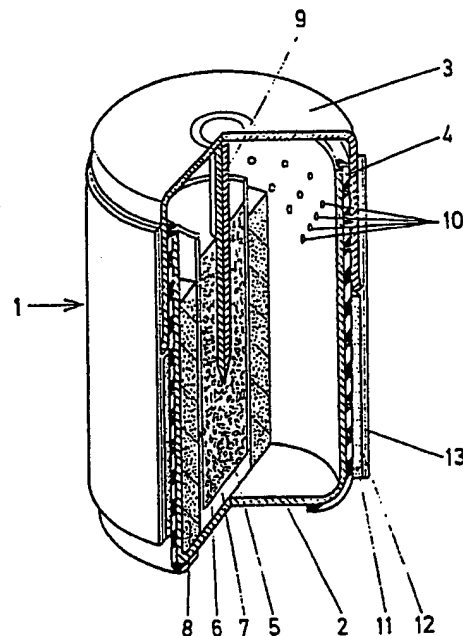
㉓ Anmelder:
Varta Batterie AG, 3000 Hannover, DE

㉔ Vertreter:
Kaiser, D., Dipl.-Ing., Pat.-Ass., 6233 Kelkheim

㉕ Erfinder:
Sauer, Hans, 6270 Idstein, DE

⑤4 Hermetisch abgedichtetes galvanisches Element mit einer Lithiumelektrode

Zur Verhinderung einer Zellenexplosion durch ungewöhnlich starkes Gasen oder durch überhöhten Dampfdruck der nichtwäßrigen Elektrolytflüssigkeit als Folge einer unzulässigen Erhitzung wird das gasdichte Gehäuse der Zelle 1 von zwei metallischen, einseitig geschlossenen Zylinderhülsen 2, 3 gebildet, welche unter Zwischenlage einer elektrischen Isolierung 4 aus Kunststoff derart im Preßsitz aufeinander geschoben sind, daß sie bei einem vorherbestimmten, jedoch noch keine Berstgefahr auslösenden Innendruck bereits voneinander abgleiten. Die Überlappungszone der beiden Zylinderhülsen ist vom Durchmesser abhängig, das Verhältnis der Länge der Überlappungszone : Gehäusedurchmesser liegt zwischen 1 : 1 und 1 : 4.



DE 3443454 A1

VARTA Batterie Aktiengesellschaft
3000 Hannover 21, Am Leineufer 51

5

Patentansprüche

1. Galvanisches Element mit einer Lithiumelektrode und einem wasser-
freien Elektrolyten in einem hermetisch abgedichteten zylindrischen
Metallgehäuse, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallgehäuse (1) aus
10 einem ersten einseitig geschlossenen Zylinder (2) und einem zweiten
einseitig geschlossenen Zylinder (3) besteht, wobei zwischen der
Außenseite des ersten Zylinders und der Innenseite des zweiten Zylinders
eine elektrische Isolierung (4) aus Kunststoff vorhanden ist, und daß die
Zylinder derart im Preßsitz ineinandergeschoben sind, daß sie durch
15 einen vorherbestimmten Innendruck voneinander abschiebbar sind.
2. Galvanisches Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das
Verhältnis der Länge Überlappungszone zum Gehäusedurchmesser
20 zwischen 1 : 1 und 1 : 4 liegt.
3. Galvanisches Element nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die elektrische Isolierung (4) ein den ersten Metallzylinder
ummantelnder Schrumpfschlauch ist.
- 25 4. Galvanisches Element nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die elektrische Isolierung eine die Außenseite des ersten
Zylinders oder die Innenseite des zweiten Zylinders im Umfang der
Überlappungszone abdeckende Kunststoffbeschichtung ist.
- 30 5. Galvanisches Element nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die elektrische Isolierung 4 von einer das offene Ende des
ersten Zylinders übergreifenden und mindestens den Überlappungsbereich
seiner Außenseite ummantelnden offenen Kappe gebildet ist.

35

- 5 6. Galvanisches Element nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der Wandung des ersten Zylinders im Bereich der Überlappung durch den zweiten Zylinder ein oder mehrere Ventillöcher (10) vorhanden sind.
- 10 7. Galvanisches Element nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Ventillöcher in verschiedenen Abständen von der Untergrenze des Überlappungsbereichs angeordnet und in einer mit dem Abstand wachsenden Häufigkeit verteilt sind.

15

20

25

30

35

Hermetisch abgedichtetes galvanisches Element mit einer
Lithiumelektrode.

5 Die Erfindung betrifft ein galvanisches Element mit einer Lithiumelektrode und einem wasserfreien organischen Elektrolyten in einem hermetisch abgedichteten zylindrischen Metallgehäuse.

10 Durch die Einführung neuer elektrochemischer Systeme hoher Energiedichte auf der Basis hochreaktiver Anodenmaterialien wie Lithium oder Natrium und nichtwässriger Elektrolyte, mit denen Zellspannungen von ca. 3 V erreicht werden, ist es möglich geworden, die zum Betrieb eines elektrischen Geräts notwendige Versorgungsspannung mit weit weniger Zellen verfügbar zu machen als an Zellen konventioneller, wässriger Systeme mit Einzelspannungen von ca. 1,5 V hierzu erforderlich wären. Zugleich hat diese Entwicklung in stärkerem
15 Maße zur Verkleinerung der Zellengehäuse (Miniaturisierung) beigetragen.

Besonders hohe Energiedichten werden bei Verwendung solcher Elektrolyte erreicht, bei denen das Lösungsmittel nicht nur Träger für das Elektrolytsalz sondern zugleich auch aktives, flüssiges Kathodenmaterial ist. Eine Reihe von
20 Oxihalogeniden, unter ihnen das Thionylchlorid und das Sulfurylchlorid, besitzt diese Doppелеigenschaft.

Wegen des korrosiven Charakters der für Lithiumsysteme in Betracht kommenden Lösungsmittel-Elektrolyte und wegen ihres hohen Durchdringungsvermögens bildet der mögliche Elektrolytaustritt für die Umgebung einer solchen
25 Zelle eine akute Gefahr. Da für das Lithium Feuchtigkeitsspuren ebenfalls schädlich sind, ist die Einhaltung einer absolut trockenen Zellatmosphäre unerlässlich.

30 Ein diesen Zustand absichernder hermetischer Verschluß muß andererseits einem möglichen Druckaufbau Rechnung tragen, der im Zellinnern beispielsweise durch unzulässiges Wiederaufladen oder ungewöhnliche Hitzeeinwirkung entstehen kann. Dieser Innendruck verlangt, daß z.B. Thionylchlorid- oder Sulfurylchloridzellen nach Erfahrungen (vgl. EP-OS 100 487) spätestens nach
35 Erreichen von ca. 3400 kPa (34,6kp/cm²) entlüftet werden sollen, um ein

Platzen der Zellen zu verhindern.

5 Eines der wesentlichen Probleme bei der Herstellung geschlossener elektrischer Hochenergiezellen liegt somit in einer zuverlässigen Abdichtung. Dazu sind verschiedene prinzipielle Lösungen vorgeschlagen worden, wobei man grundsätzlich zwischen Abdichtungen unterscheiden kann, welche eine echte Ventilfunktion besitzen, d.h. sich nach Ablassen des Überdrucks selbsttätig wieder schließen (resealable vent), und solchen, bei denen nach Eintritt des "Ereignisses" eine permanente Entlüftung zur umgebenden Atmosphäre zurückbleibt. Eine Dichtung der erstgenannten Art wird gewöhnlich durch einen in 10 eine Belüftungsöffnung eingepaßten flachen Dichtungsgummi realisiert, der von einem federelastischen Element in seiner Schließposition gehalten und aus dieser nur vorübergehend entlassen wird, um bei einem vorbestimmten Überdruck dem Gas einen Ausweg freizugeben.

15 In die zweite Dichtungskategorie fällt ein Sicherheitsventil gemäß US-PS 4.329.405, bei dem eine deformierte Kugel durch Preßsitz in einer Ventilöffnung diese normalerweise flüssigkeitsdicht verschließt, durch einen unzulässig hohen Überdruck jedoch eine geringe Lageveränderung gegenüber dem Öffnungsrand erfährt, derart, daß die Dichtigkeit für immer aufgehoben ist. 20

In einer Rundzelle gemäß EP-OS 36.092 mündet ein Gaskanal in den Raum unterhalb des Deckels, wobei dem Deckel in diesem Bereich eine feste Verbördelung mit der Umfangskante des Behälters und der zwischenliegenden 25 Kunststoffdichtung fehlt. Ein Überdruck läßt den Deckel daher über dem Gaskanal hochkippen und Gas entweicht zwischen der Behälterverkleidung und der Polkappe, die ohne zwischenliegendes Dichtungsmaterial verbördelt sind.

30 Bei der Verwendung von Glas/Metall-Dichtungen, wie sie beispielsweise in der US-PS 4.048.401 oder EP-OS 35 074 offenbart sind, spielen in erster Linie die Aggressivität der Inhaltsstoffe von Lithiumzellen und der Wunsch nach guter Lagerfähigkeit eine Rolle.

35 Als Mittel gegen die Gefahr des Berstens der Zelle sind auch Sollbruchstellen bekannt. So ist z.B. bei der Dilatationsdichtung gemäß DE-OS 27 28 753 das

Zellengehäuse mit einem duktilen metallischen Teilstück ausgestattet, welches gelocht ist, wobei das Loch wiederum mit einem nichtnachgiebigen metallischen Werkstück überlappend abgedeckt ist und ein Glaslot beide Stücke hermetisch miteinander verbindet. Unter hohem Elektrolytdampfdruck wölbt sich das duktile Teilstück nach außen, und durch die erzeugte Scherkraft bricht die Glasschicht oder die Haftung zwischen dieser Schicht und einem der beiden Metallstücke reißt ab.

Schließlich sind Schmelzdichtungen, z.B. aus einer leichtschmelzenden Bi-Sn-Legierung gemäß US-PS 3.855.006, bekannt, die sich bei unzulässig hoher Innentemperatur vom Rand der Belüftungsöffnung ablösen oder es wird unter solchen Temperaturbedingungen eine Entladung der Zelle mittels eines Temperaturschalters nach US-PS 4.209.571 verhindert.

Alle diese Abdichtungen sind aufwendig, da sie aus mehreren Teilen bestehen und die verfügbare Kapazität verringern, oder die Abblasdrucke lassen sich wie bei Sollbruchstellen nicht zuverlässig einstellen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein für Lithiumzellen besonders geeignetes Dichtungssystem anzugeben, welches nicht nur einen hermetischen Verschuß gewährleistet, sondern außerdem bei vorschriftswidriger Betriebsweise oder fehlerhafter Ausführung der Zelle einen entstandenen kritischen Innendruck ohne die Gefahr eines explosionsartigen Berstens des Zellenbehälters freigibt.

Die Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Maßnahmen gelöst.

Die für den Zellenbau benötigten Gehäuseteile sind eine einseitig geschlossene, erste Metallhülse als Becher und eine ebensolche zweite Metallhülse als Deckel, wobei der Außendurchmesser der ersten Hülse und der Innendurchmesser der zweiten Hülse so aufeinander abgestimmt sind, daß beide zylindrischen Teile nahezu paßgenau aufeinandergeschoben werden können. Beide Hülsen können auch, um einen Gehäusezylinder mit durchgehend glatter Mantelfläche zu erzielen, gleiche Durchmesser besitzen, wobei jedoch der Hals der ersten

Hülse bis zum Ende der vorgesehenen Überlappung durch das Deckelteil etwa um das Ausmaß ihrer Wandstärke im Durchmesser reduziert ist.

Als Hülsenmaterial kommt vorwiegend nickelplattierter Kohlenstoffstahl, in
5 Ausnahmefällen auch ein legierter Stahl infrage.

Zur elektrischen Isolation und zur hermetischen Abdichtung ist zwischen der
ersten zylindrischen Hülse, welche alle aktiven Zellenbestandteile aufnimmt
und selbst beispielsweise den positiven Zellenpol bildet, und der zweiten
zylindrischen Hülse als negativem Zellenpol in deren Überlappungsbereich eine
10 Kunststoffzwischenlage vorgesehen. Geeignete Dichtungsmaterialien sind
Polypropylen, Polyäthylen-Polypropylen-Copolymerisate sowie fluoriierte Co-
polymerisate des Äthylens und Propylens, ferner Nylon, Polyamid, Polyacryl,
Polycarbonat und PTFE. Die Auswahl des Kunststoffes richtet sich nach seiner
Beständigkeit gegen das jeweilige Lösungsmittel, nach seiner Temperaturbe-
15 ständigkeit und seinem Haftreibungskoeffizienten, der den Abschiebedruck
bestimmt, sowie nach dem Kriterium eines möglichst geringen
Stoffaustausches von außen nach innen (z.B. Feuchtigkeit) bzw. von Innen nach
Außen (z.B. Äther).

20 Besonders vorteilhaft wird die Kunststoffdichtung auf die erste zylindrische
Hülse nach dem Einbringen des Elektrodenmaterials und vor der Elektrolytbe-
füllung in Gestalt eines Schrumpfschlauchs aufgebracht. Gegebenenfalls wird
die Hülse nach dem Einbringen der Elektrode durch Einrollen mit einem
Kugelkranz in ihrem Durchmesser soweit reduziert, daß sie der zugehörigen
25 zweiten Hülse angepaßt ist.

Besonders günstig ist es, wenn der Schrumpfschlauch die erste zylindrische
- Hülse in ihrer gesamten Länge ummantelt und sie so vor metallischer
Berührung mit anderen Zellen, wodurch Kurzschlüsse ausgelöst werden können,
30 schützt. Erfindungsgemäß genügt als Dichtung auch eine Kunststoffbeschich-
tung, die entweder auf die Außenseite der ersten zylindrischen Hülse oder auf
die Innenseite der zweiten zylindrischen Hülse aufgebracht ist. Ebenso kann
die Hülse aus mit Kunststoff beschichteten Blechronden gezogen sein. Als
weitere Alternative ist erfindungsgemäß eine offene Kunststoffkappe in Form
35 eines Spritzteils geeignet, welche der ersten zylindrischen Hülse an ihrem
offenen Ende aufsitzt und ihre Außenseite wenigstens so weit umgreift, daß

die spätere Überlappungszone abgedeckt ist.

5 In jedem Fall bedingt nun die isolierende Zwischenlage aus Kunststoff, daß die Hülsen, nachdem das Becherteil unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit montagefertig gefüllt und das Deckelteil mit einem in der Zylinderachse liegenden Drahtableiter verschweißt worden ist, nur unter Kraftaufwand aufeinandergeschoben werden können, wobei sich ein fester Preßsitz der Teile mit hermetischer Abdichtung der Zelle nach außen ergibt.

10 Erfindungsgemäß soll der Preßsitz jedoch derart sein, daß unter der Wirkung eines im Zellinnern entstehenden, durch ungewöhnliche Betriebsbedingungen ausgelösten überhöhten Gas- oder Dampfdrucks die beiden Hülsen voneinander bzw. der Deckel vom Becher abschiebbar sind. Auf diese Weise wird einer
15 möglichen Explosion der Zelle und einer Beschädigung des von ihr versorgten Geräts vorgebeugt. Bei Zellen gemäß dem Stand der Technik bildet sich bei falscher Behandlung (Ladeversuche, unzulässige Erwärmung) ein extrem hoher Überdruck, der zum unkontrollierten Bersten des Behälters führt. Bei der erfindungsgemäßen Anordnung ist dagegen festgelegt, bei welchem Druck und an welcher Stelle der Behälter aufgehen soll. Insbesondere maßgebend für den
20 Druck, bei dem der Deckel abgeschoben wird, ist die Art des Kunststoffs und die beim Zusammenbau erreichte Flächenpressung der Bauteile.

Bei gleichbleibender Größe der zylindrischen Hülsen ist der gewählte Überlappungsgrad proportional dem Öffnungsdruck. Bei Übergang zu einem größeren
25 Zellendurchmesser muß die Überlappungszone ausgedehnt werden, um dem gleichgebliebenen spezifischen Innendruck die gleiche Schließkraft entgegenzusetzen. Daraus folgt als allgemeine Regel, daß die gegenseitige Überlappung der Zylinder, gemessen als Breite der Überlappungszone, dem Gehäusedurchmesser proportional ist, wobei erfindungsgemäß das Verhältnis Überlappung :
30 Gehäusedurchmesser zwischen 1 : 1 und 1 : 4 liegt.

Das eigentliche Funktionsprinzip der erfindungsgemäßen Dichtung besteht darin, daß eine weitgehende Druckentlastung bereits eintritt, wenn das ursprünglich im Behälter vorhandene kleine Totvolumen nur geringfügig vergrößert wird. Die eben eingesetzte Abschiebebewegung der Zylinder kommt
35 dadurch zum Stillstand. Sie beginnt aufs neue, sobald sich der Druckaufbau in

der Zelle fortsetzt und zu seiner Entlastung eine weitere Vergrößerung des Behältervolumens erforderlich wird. Die Zelle öffnet sich stufenweise.

5 Es läßt sich mit der erfindungsgemäßen Dichtung auch erreichen, daß der Zellendeckel z.B. bei einer Temperatur von 150°C abgeschoben wird, so daß die Schmelztemperatur des Lithiums (180°C) in der Zelle nicht erreicht werden kann. Ausserdem läßt sich erreichen, daß bei der gleichen Zelle der Deckel bei einem Innendruck von ca. 30 bar abschiebt, so daß eine Explosion bei unzulässiger Ladung der Lithiumzelle verhindert wird.

10 Die gezielte Druckentlastung bei Temperaturerhöhung ist auch durch Einsatz eines Dichtungsmaterials möglich, welches unter dem Gesichtspunkt seines thermischen Verhaltens so ausgewählt ist, daß es spätestens bei 150°C erweicht, so daß in diesem Fall wegen des Verlustes der Haftreibung die
15 Hülsen bereits bei geringem Innendruck voneinander abschieben.

Ein und dieselbe Zelle ist somit imstande, auf voneinander unabhängige Höchstwerte des Innendrucks und der Temperatur anzusprechen und zu öffnen.

20 Um die Druckentlastung zu unterstützen, können erfindungsgemäß in der Wand der Becherhülse im Bereich der Überlappung ein oder mehrere Ventillöcher von z.B. 0,1 mm Durchmesser vorgesehen sein, die zweckmäßig mit dem Laserstrahl gebohrt werden. Das unterste Loch sollte etwas oberhalb der unteren Überlappungsgrenze liegen. Ist nun der vorbestimmte "Ansprechdruck" erreicht, gibt die abgleitende Deckelhülse zuerst dieses, dann nach und nach
25 gegebenenfalls weitere Ventillöcher frei, so daß das überschüssige Gas, evtl. auch eine kleine Elektrolytmenge, die isolierende Kunststoffzwischenlage unterwandern kann, bis es an ihrem Ende entweicht. Hierbei findet ein Druckausgleich "nach Bedarf" statt. Die Dilatationsbewegung kommt u.U. zum
30 Stillstand. Bei Vorhandensein einer größeren Anzahl Ventillöcher in der Hülsenwand ist es besonders günstig, wenn sie sich in der Weise verteilen, daß ihre Häufigkeit mit wachsendem Abstand von der unteren Überlappungsgrenze zunimmt.

35 Zwei Figuren veranschaulichen den Erfindungsgegenstand.

Figur 1 zeigt ein explosions-sicheres galvanisches Lithiumelement gemäß der Erfindung im Aufriß.

5 Figur 2 zeigt ein Deckelhülse des Lithiumelements in einer speziellen Ausführung.

Nach Figur 1 wird das Gehäuse der zylindrischen Zelle 1 gebildet von einem ersten einseitig geschlossenen Zylinder 2 und einem zweiten einseitig geschlossenen Zylinder 3, die unter Zwischenlage eines den ersten Zylinder ummantelnden Schrumpfschlauches 4 derart im Preßsitz aufeinandergeschoben sind, daß
10 sie nur durch einen vorbestimmten ungewöhnlich hohen Innendruck voneinander lösbar sind. Der erste Zylinder enthält als Becher in konzentrischer Anordnung die Lithiumelektrode 5, den Separator 6 mit isolierender Bodenplatte 7 sowie das in Form eines Ringzylinders angeordnete Kathodenmaterial 8, beispielsweise CrO_x . Der Elektrolyt, beispielsweise bestehend aus einer Lösung von LiClO_4 in einem Gemisch von Propylencarbonat und Dimethoxyäthan, sei weitgehend vom Separator und vom porösen Kathodenmaterial absorbiert. An der Innenseite des Zylinders 3 ist der nagelförmige negative Ableiter 9 angepunktet.

20 An der in der Darstellung freigelegten Wand des ersten Zylinders sind mehrere Ventillöcher 10 in einer vorzugsweisen Verteilung gemäß der Erfindung sichtbar.

25 Nachdem die Zelle geschlossen worden ist, wird das Gehäuse als Ganzes durch ein Kalibrierungswerkzeug gezogen, wobei sich sein Durchmesser um ein geringes reduziert. Dadurch wird zumindest auf die Deckelhülse eine Radialpressung ausgeübt, welche die feste, hermetische Umschließung der Becherhülse gewährleistet.

30 Eine auf einige schmale Zonen konzentrierte und dadurch besonders intensive Radialpressung läßt sich erreichen, wenn man der Deckelhülse die in der Figur 2 dargestellte Form gibt, indem man dem Hülsenmantel noch vor der Montage eine entsprechende Zahl umlaufender Sicken 14 einprägt. Besonders vorteilhaft
35 ist eine Sickenprägung, die dem Hülsenmantel ein "Sägezahnprofil" mit einer

das Verschließen begünstigenden "Gleitrichtung", das Aufschieben hingegen erschwerenden "Sperrichtung" verleiht. Beim Kalibrierungsvorgang, dem die mit einem solchen Deckel verschlossene Zelle genauso wie die mit einem glatten Deckel versehene Zelle unterworfen wird, findet eine weitgehende
5 Einebnung des Sickenprofils statt.

Zur Komplettierung der Zelle ist dann nach Figur 1 eine Kaschierung 11 vorgesehen, durch welche der Überstand des zweiten Zylinders (Deckel) über den ersten ggfls. vollständig ausgeglichen wird.

10 Als Finishing erhält das Gehäuse eine Verkleidung durch eine Kunststoffolie 12 mit einer abdeckenden Aluminiumfolie 13 für die Etikettierung. Die einzelnen Folien können auch durch eine metallkaschierte Kunststoffolie ersetzt werden. Die Folienverkleidung trägt zur Verlängerung des Kriechweges und zur Herab-
15 setzung der Permeation bei.

20

25

30

35

3443454

Fig. 1

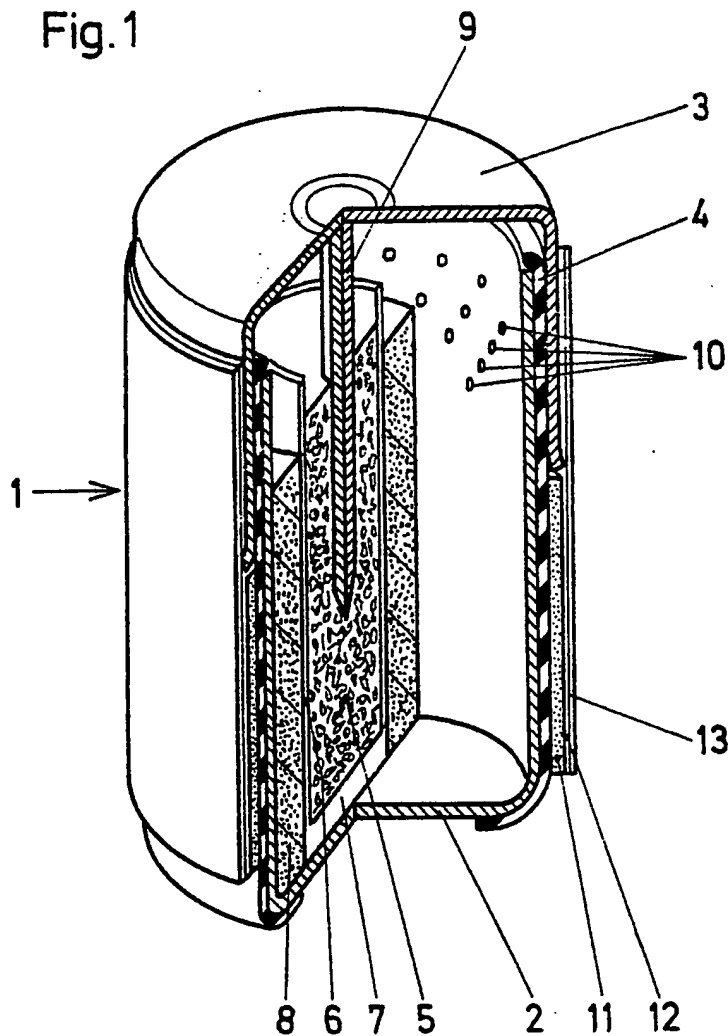


Fig. 2

